

PN : JP 08124213 19960517  
IN : JP 07223758 19950831  
PR : 6207365 19940831 JP  
ICM : G11B- 07/24  
IN : OKUYAMA FUTOSHI  
IN : NOBUMASA HITOSHI  
IN : OBAYASHI GENTARO  
IN : HIROTA KUSATO  
PA : TORAY IND INC  
IT : OPTICAL RECORDING MEDIUM

PURPOSE: To record, erase and reproduce information with high density at high rate by forming a dielectric layer A, a **recording** layer B, a dielectric layer C, an absorption amount correction layer D containing W or MO, a **reflective** layer E and a resin layer F sequentially and specifying the thicknesses of the layer B and C, respectively, at specific nm.

CONSTITUTION: A polycarbonate substrate P is subjected to sputtering of ZnS added with SiO<sub>2</sub> while turning in Ar gas atmosphere within a vacuum vessel thus forming a dielectric layer A of 230nm on the substrate P. It is then subjected to sputtering of an alloy target composed of Pd, Nb, Ge, Sb and Te to form a **recording** layer B having thickness of 10-45nm followed by formation of a 1-50nm thick dielectric layer C of same material as the layer A. Furthermore, a 1-200nm thick absorption amount correction layer D of Cr<sub>38</sub>, Mo<sub>62</sub> (at.%) and a 50nm thick **reflective** layer E of Hf, Pd, Al alloy are formed thereon. Finally, an acryl based UV-curing resin is cured on the layer E to form a resin layer F which is then stuck to an identical **optical recording** medium through adhesive. This medium can record, erase and reproduce information signals at high rate with high density.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO  
Disk Number : MIJP9605PAJ

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-124213

(43) 公開日 平成8年(1996)5月17日

(51) Int.Cl.<sup>4</sup>

G 1 1 B 7/24

識別記号

5 3 6 M 7215-5D

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全9頁)

(21) 出願番号 特願平7-223758

(22) 出願日 平成7年(1995)8月31日

(31) 優先権主張番号 特願平6-207365

(32) 優先日 平6(1994)8月31日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 奥山 太

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 信正 均

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 大林 元太郎

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 情報信号を高速かつ、高密度に記録可能な消去特性、ジッタ特性に優れた書換可能相変化型光記録媒体を得る。

【解決手段】 基板上に形成された記録層に光を照射することによって、情報の記録、消去、再生が可能であり、情報の記録及び消去が、非晶相と結晶相の間の相変化により行われ、第1の誘電体層と記録層と第2の誘電体層と反射層を有する光記録媒体であって、前記第2の誘電体層と前記反射層の間に、WあるいはMoを必須成分とする2種以上の金属を含有する金属材料からなる吸収量補正層を有し、かつ前記第2誘電体層の膜厚が1nm以上50nm以下であることを特徴とする光記録媒体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に形成された記録層に光を照射することによって、情報の記録、消去、再生が可能であり、情報の記録及び消去が、非晶相と結晶相の間の相変化により行われ、少なくとも第1の誘電体層と記録層と第2の誘電体層と反射層を有する光記録媒体であって、前記第2の誘電体層と前記反射層の間に、WあるいはMoを必須成分とする2種以上の金属を含有する金属材料からなる吸収量補正層を有し、かつ前記第2誘電体層の膜厚が1nm以上50nm以下であることを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】記録層が厚さ10nm以上45nm以下であることを特徴とする請求項1記載の光記録媒体。

【請求項3】吸収量補正層が、WあるいはMoに加えて、Re、Os、Nb、Ti、Te、Cr、Zr、Y、Hf、Ta、V、Sc、Mn、Ru、Fe、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Auからなる群より選ばれた少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項1または請求項2記載の光記録媒体。

【請求項4】吸収量補正層が厚さ1nm以上200nm以下であることを特徴とする請求項1または請求項2または請求項3記載の光記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光の照射により、情報の記録、消去、再生が可能である光情報記録媒体に関するものである。特に、本発明は、記録情報の消去、書換機能を有し、情報信号を高速かつ、高密度に記録可能な光ディスク、光カード、光テープなどの書換可能相変化型光記録媒体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来の書換可能相変化型光記録媒体の技術は、以下のごときものである。

【0003】これらの光記録媒体は、テルルなどを主成分とする記録層を有し、記録時は、結晶状態の記録層に集束したレーザー光パルスで短時間照射し、記録層を部分的に熔融する。熔融した部分は熱拡散により急冷され、固化し、アモルファス状態の記録マークが形成される。この記録マークの光線反射率は、結晶状態より低く、光学的に記録信号として再生可能である。

【0004】また、消去時には、記録マーク部分にレーザー光を照射し、記録層の融点以下、結晶化温度以上の温度に加熱することによって、アモルファス状態の記録マークを結晶化し、もとの未記録状態にもどす。

【0005】これらの書換可能相変化型光記録媒体の記録層の材料としては、Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>などの合金(N.Yamada et al, Proc. Int. Symp. on Optical Memory 1987 p61-66)が知られている。

【0006】これらTe合金を記録層とした光記録媒体では、結晶化速度が速く、照射パワーを変調するだけ

で、円形の1ビームによる高速のオーバーライトが可能である。これらの記録層を使用した光記録媒体では、通常、記録層の両面に耐熱性と透光性を有する誘電体層を設け、記録時に記録層に変形、開口が発生することを防いでいる。さらに、光ビーム入射方向と反対側の誘電体層に、光反射性のAlなどの金属反射層を積層して設け、光学的な干渉効果により再生時の信号コントラストを改善すると共に、記録層の冷却効果により、非晶状態の記録マークの形成を容易にし、かつ消去特性、繰返し特性を改善する技術が知られている。特に、記録層と反射層の間の誘電体層を50nm程度よりも薄く構成した「急冷構成」では、誘電体層を200nm程度に厚くした「徐冷構成」に比べ、記録の書換の繰返しによる劣化が比較的少なく、また消去パワーのパワー・マージンが広い点で優れている(T. Ohota et al, Japanese Journal of Applied Physics, Vol 28(1989) Suppl. 28-3 pp123-128)。

【0007】前述の従来の書換可能相変化型光記録媒体における課題は、以下のようなものである。

【0008】すなわち、従来のディスク構造では、新たにオーバーライト記録した記録マークの形状や形成位置がオーバーライト前の信号で変調を受け、消去率やジッタ特性を制限するという課題がある。特に、短波長レーザを用いて光スポットを微小化するなど高密度化技術を適用し、ビットポジション記録で高密度化した場合や、あるいは、従来のビットポジション記録に替わりマーク長記録を採用し、さらにビットポジション記録同様高密度化技術を適用した場合や、高線速で記録した場合などには前記の課題は、より重大なものとなってくる。

【0009】この課題の原因の一つとして、記録した非晶の記録マークと結晶状態の反射率差が大きいこと、記録層の非晶状態の光吸収量が結晶状態の光吸収量よりも高くなり、記録マーク部分が記録時により速く加熱されることが考えられる。すなわち、オーバーライト記録前の部分が結晶か、非晶マークであるかによって、記録時の昇温状態に差が生じ、その結果、新たにオーバーライト記録した記録マークの形状や形成位置がオーバーライト前の信号で変調を受け、消去率やジッタ特性を制限することが原因となっていると考えられる。特に、従来の通常の急冷構成では、前述したように、光ビーム入射方向と反対側の誘電体層に隣接してAl合金などの高熱伝導率、高反射率の層をもうけており、これにより耐久性や良好な記録特性を得ていたが、この様に高反射率の層を設けた場合、記録層の非晶状態の光吸収量が、結晶状態の光吸収量よりもかなり大きくなり、前記の課題を解決するのは難しい。

【0010】また高密度化のために、記録マークの間隔を照射している光ビームのサイズ程度( $\lambda/NA$ )以下にした領域では、光学的分解能の制約から再生信号の振幅が小さくなるということも、この課題の原因の一つと

10

20

30

40

50

考えられる。特に記録マークの間隔を照射している光ビームサイズ程度( $\lambda/NA$ )以下にした記録を新たにオーバーライト記録した時に、新たにオーバーライト記録した記録マークの形状や形成位置が変調を受け消去率やジッタ特性が制限されと考えられる。

【0011】このような課題に対し、非晶状態の光吸収量が結晶状態の光吸収量より高くなる問題を解決する手段としては以下の技術が知られている。すなわち、特開平5-159360号公報のように、厚さ220nmの第2誘電体層の後に、吸収量補正層として厚さ50nm程度のTiを形成し、さらに光吸収層の、光吸収に伴う昇温による熱的負担を軽減するために、厚さ50nm程度の比較的厚いAl合金を放熱層として形成する技術は知られている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述の構成は第2誘電体層の厚さが220nmと厚く、いわゆる徐冷構成であるために、記録層の冷却度が低くなる。そのために、書換の繰り返しによる記録特性の劣化が大きく、マーク間の熱干渉により、ジッタなどの特性が劣化し、高密度記録に適さない。さらに低線速度において十分なキャリア対ノイズ比(C/N)が得られないなどの課題がある。

【0013】本発明の目的は、前述の書換の繰り返し特性などに優れた特性を示す従来の光記録媒体の消去特性の改良に関するものであり、オーバーライト時の消去特性が良好な書換可能相変化型光記録媒体を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、基板上に形成された記録層に光を照射することによって、情報の記録、消去、再生が可能であり、情報の記録及び消去が、非晶相と結晶相の間の相変化により行われ、少なくとも第1の誘電体層(以下、第1誘電体層と称する)と記録層と第2の誘電体層(以下、第2誘電体層と称する)と反射層を有する光記録媒体であって、前記第2の誘電体層と前記反射層の間に、WあるいはMoを必須成分とする2種以上の金属を含有する金属材料からなる吸収量補正層を有し、かつ前記第2の誘電体層の膜厚が1nm以上50nm以下であることを特徴とする光記録媒体に関するものである。これを第1発明とする。

【0015】また、本発明は、記録層が厚さ10nm以上45nm以下であることを特徴とする第1発明の光記録媒体に関するものである。これを第2発明とする。

【0016】また、本発明は、吸収量補正層が、WあるいはMoに加えて、Re、Os、Nb、Ti、Te、Cr、Zr、Y、Hf、Ta、V、Sc、Mn、Ru、Fe、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Auからなる群より選ばれた少なくとも1種を含有することを特徴とする第1発明または第2発明の光記録媒体に関するも

のである。これを第3発明とする。

【0017】また、本発明は、吸収量補正層が厚さ1nm以上200nm以下であることを特徴とする第1発明または第2発明または第3発明の光記録媒体に関するものである。これを第4発明とする。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明の光記録媒体では、少なくとも透明基板/第1誘電体層/記録層/第2誘電体層/吸収量補正層/反射層の積層体を部材として構成するものであり、新たに設けた吸収量補正層として適切な材料を選ぶことにより非晶状態の記録層の光吸収量を低減し、結晶状態との光吸収量差を小さくする、さらには結晶状態の光吸収量が非晶状態の光吸収量よりも大きくなるようにも構成できる。この吸収量補正の効果により、記録時における温度上昇の差が小さくなり、記録マークの形状の乱れ、形成位置のずれなどが低減できるため、オーバーライト時の消去特性、ジッタ特性が改善できる。

【0019】この吸収量補正効果は各構成層の厚みと光学定数により決定されるが特に吸収量補正層の光学定数(屈折率の実部と虚部)に大きく依存する。この吸収量補正層の屈折率の実部と虚部が適度に大きいことが必要であり、本発明は、屈折率と屈折率の虚部が適度の大きい光学定数を有する、WあるいはMoを必須成分とする2種以上の金属を含有する金属材料の吸収量補正層を誘電体層と反射層の間に設けることにより、記録層の結晶部における光吸収量の不足による記録マークの形状歪を抑え、オーバーライト時の消去特性などの劣化を低減できることを主な目的としている。また、WあるいはMoを必須成分とする2種以上の金属を含有する金属材料とすることにより、WやMoの単体金属の場合に比べ、これらの膜中の内部応力の低減や耐蝕性の向上などによる繰り返し特性や長期保存安定性などの信頼性の改善にも効果的である。

【0020】光学定数の測定は、例えば次のようにして行なう。すなわち、まず、吸収量補正層に用いる材料よりなる薄膜を石英ガラス上に形成し、下記装置を用いて標準的な分光エリプソ法によって記録、消去、再生を行なう光の波長と同様の波長において測定する。また、光記録媒体が書換可能相変化型光ディスクの場合、粘着テープを用いて、構成している層を剥離して測定する。

【0021】測定装置：株式会社ニコン製位相差測定装置NPDM-1000

分光器：M-70

光源：ハロゲンランプ

検出器面：Si-Ge

偏光子、検光子：グラムトムソン

検光子回転数：2回

入射角：45度~80度、2度ピッチ

【0022】本発明の吸収量補正層は、WあるいはMoを必須成分とする2種以上の金属を含有する金属材料か

らなる。

【0023】吸収量補正層の材料としては、WあるいはMoを必須成分として、添加金属としてRe、Os、Nb、Ti、Te、Cr、Zr、Y、Hf、Ta、V、Sc、Mn、Ru、Fe、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Auからなる群より選ばれた少なくとも1種を含有する金属材料が、上述した吸収量補正の効果が大きいことから好ましい。さらに、WあるいはMoを必須成分とし添加金属としてNb、Ti、Te、Cr、Zr、Y、Hf、Ta、Coからなる群より選ばれた少なくとも1種を含有する金属材料が、材料コストなどの実用性の点から好ましい。

【0024】吸収量補正層の膜厚は、光吸収量の補正効果の点から、1nm以上が好ましく、また、実用的な点から200nm以下が好ましい。さらに、光吸収量の補正効果がより高いことから、20nm以上が好ましい。より好ましくは30nm以上である。

【0025】本発明の第1および第2誘電体層には、記録時に基板、記録層などが熱によって変形し、記録特性が劣化することを防止する効果と、光学的な干渉効果により、再生時の信号コントラストを改善する効果とがある。

【0026】この誘電体層の材質は、記録光波長において実質的に透明であり、かつその屈折率が、透明基板の屈折率より大きく、記録層の屈折率より小さいZnS、SiO<sub>2</sub>、酸化アルミニウム、窒化シリコン、ZrC、ZnSeなどの金属硫化物、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属セレン化物の金属化合物、およびその混合物である。

【0027】特にZnSの薄膜、Si、Ge、Al、Ti、Zr、Taなどの金属の酸化物の薄膜、Si、Alなどの窒化物の薄膜、Ti、Zr、Hfなどの炭化物の薄膜及びこれらの化合物の混合物の膜が、耐熱性が高いことから好ましい。また、これらに炭素、SiCなどの炭化物、MgF<sub>2</sub>などのフッ化物を混合したもの、膜の残留応力が小さいことから好ましい。特にZnSとSiO<sub>2</sub>の混合膜あるいはZnSとSiO<sub>2</sub>と炭素の混合物は、記録、消去の繰り返しによっても、記録感度、キャリア対ノイズ比(C/N)、消去率などの劣化が起きにくいことから好ましい。

【0028】第1誘電体層の厚さは、光学的な条件により決められるが、およそ10nm～500nmである。基板や記録層から剥離し難く、クラックなどの欠陥が生じ難いことから、50～400nmが好ましい。特に記録層の非晶状態と結晶状態の光吸収量差の点から、第1誘電体層の厚さは次式を満たすように設定することが好ましい。

【0029】

$$N\lambda/4 - 0.2\lambda \leq nd_1 \leq N\lambda/4 + 0.2\lambda$$
 ここで、Nは、1、3および5から選ばれる整数であ

り、λは記録に用いる波長、nは第1誘電体層の屈折率(実部)、d<sub>1</sub>は第1誘電体層の厚さである。

【0030】本発明の第2誘電体層の材質は、第1誘電体層の材料としてあげたものと同様のものでも良い、異種の材料であってもよい。第2誘電体層の厚さは、1nm以上50nm以下が必要である。第2誘電体層の厚さが、上記より薄いとクラック等の欠陥が発生し繰返し耐久性が低下するために好ましくない。また、第2誘電体層の厚さが、上記より厚いと記録層の冷却度が低く繰返し耐久性が低下するために好ましくない。さらに、第2誘電体層の厚さは、記録層の冷却に関し、直接的で影響が大きく、より良好な消去特性と繰返し耐久性を得るためと、より大きな吸収量補正の効果を得るため、好ましくは20nm未満であり、より好ましくは10nm未満である。特に第2誘電体層の厚さは、記録層の冷却効果に関し影響が大きなことから、より良好な消去特性や、繰返し耐久性を得るためと、前述したように、記録マークサイズの間隔を光ビームサイズ程度(λ/N<sub>A</sub>)以下にした記録を新たにオーバーライト記録した時に良好な消去特性が得るためと、エッジ記録において良好な記録、消去特性を得るために5nm未満がより効果的である。

【0031】本発明の記録層としては、特に限定するものではないが、In-Se合金、Ge-Sb-Te合金、In-Sb-Te合金、Pd-Ge-Sb-Te合金、Pt-Ge-Sb-Te合金、Nb-Ge-Sb-Te合金、Ni-Ge-Sb-Te合金、Co-Ge-Sb-Te合金、Ag-In-Sb-Te合金、Pd-Nb-Ge-Sb-Te合金などがある。特にGe-Sb-Te合金、Pd-Ge-Sb-Te合金、Pt-Ge-Sb-Te合金、Nb-Ge-Sb-Te合金、Pd-Nb-Ge-Sb-Te合金は消去時間が短く、かつ多数回の記録、消去の繰返しが可能であり、C/N、消去率などの記録特性に優れることから好ましい。

【0032】本発明の記録層の厚さとしては、10～45nmであることが好ましい。記録層の厚さが上記よりも薄い場合は、繰返しオーバーライトによる記録特性の劣化が著しく、また、記録層の厚さが上記よりも厚い場合は、繰返しオーバーライトによる記録層の移動が起りやすくジッタが悪くなる。

【0033】従来、書換可能相変化型光ディスクなどの光記録媒体を記録する場合、一定の時間幅で記録パワーレベルを有するレーザ光パルスを記録するマークの位置に応じて照射することにより記録を行っている。そのため、例えば、ビットポジション記録方式で記録する場合、記録トラック上にはほぼ一定のサイズ、面積の記録マークが変調コードに対応して記録されている。

【0034】オーバーライトにより記録を書き換える場合は、先に記録されている記録マークの再生信号の振幅を

小さくするように形成するほど、さきに述べた非晶部分

と結晶部分の光吸収量の差や熱伝導度の差に起因する昇温の不均一が小さくなり、また、先に記録されている記録マークの消去特性を良くするほど再生波形の歪みは低減できる。

【0035】さらに、記録マークの間隔が照射している光ビームのサイズ程度( $\lambda/NA$ )以下になる記録領域では、光学分解能の制約から、再生波形の振幅が小さくなるため、この部分の再生信号の振幅が極めて小さくなり、正常なデータ検出は困難になる。

【0036】この点を鑑みて、ビットポジション記録の場合、ジッタ特性が劣化しない範囲でマーク間の熱干渉を利用することが考えられ、記録層の厚さが上記範囲の中で、厚い方がよいが、一方、光吸収量の観点からは記録層の厚さは薄い方が非晶状態の記録層の光吸収量を低減し、結晶状態の光吸収量との差が小さくでき、さらには非晶状態の記録層の光吸収量よりも結晶状態の光吸収量を高くできることから、この両者の兼ね合いから、記録層の厚さは好ましくは18nm~45nmである。より好ましくは26nm~45nmである。

【0037】一方、マーク長記録を採用する場合は、ビットポジション記録の場合に比べ、記録、消去による記録層の移動が起こりやすく、これを防ぐため、記録時の記録層の冷却をより大きくする必要があり、記録層の厚さは上記範囲の中で薄い方がよく、好ましくは10nm~35nm、より好ましくは15nm~24nmである。

【0038】反射層の材質としては、光反射性を有する金属、合金、および金属と金属化合物の混合物などがあげられる。金属としては、Al、Au、Ag、Cuなどの高反射率の金属、合金としてはこれらを主成分として80原子%以上含有し、Ti、Te、Cr、Hfなどの添加元素を含む合金、金属化合物としては、Al、Siなどの金属窒化物、金属酸化物、金属カルコゲン化物などの金属化合物が好ましい。

【0039】Al、Auなどの金属、及びこれらを主成分とする合金は、光反射性が高く、かつ熱伝導率を高くできることから好ましい。前述の合金の例として、AlにSi、Mg、Cu、Pd、Ti、Cr、Hf、Ta、Nb、Mnなどの少なくとも1種の元素を合計で5原子%以下、0.5原子%以上加えたもの、あるいは、AuにCr、Ag、Cu、Pd、Pt、Niなどの少なくとも1種の元素を合計で20原子%以下1原子%以上加えたものなどがある。特に、材料の価格が安くできることから、Alを主成分とする合金が好ましい。

【0040】とりわけ、Al合金としては、耐腐食性が良好なことから、AlにTi、Cr、Ta、Hf、Zr、Mn、Pdから選ばれる少なくとも1種以上の金属を合計で5原子%以下0.5原子%以上添加した合金あるいは、Alに合計で5原子%以下のSiとMnを加えた合金が好ましい。

【0041】特に、耐腐食性、熱安定性が高く、ヒロックなどの発生が起り難いことから反射層を、添加元素を合計で3原子%未満、0.5原子%以上含む、Al-Hf-Pd合金、Al-Hf合金、Al-Ti合金、Al-Ti-Hf合金、Al-Cr合金、Al-Ta合金、Al-Ti-Cr合金、Al-Si-Mn合金のいずれかのAlを主成分とする合金で構成することが好ましい。

【0042】反射層の厚さとしては、おおむね10nm以上300nm以下である。記録感度を高く、再生信号強度が大きくできることから20nm以上200nm以下が好ましい。

【0043】特に、記録感度が高く、高速でシングルビーム・オーバーライトが可能であり、かつ消去率が大きく消去特性が良好であることから、次のごとく、光記録媒体の主要部を構成することが好ましい。

【0044】すなわち、誘電体層がZnSとSiO<sub>2</sub>の混合膜あるいはZnSとSiO<sub>2</sub>と炭素の混合膜であり、SiO<sub>2</sub>の混合比が15~35モル%、記録光波長での屈折率が2.0~2.3であり、かつ記録層としてGe、Sb、Teの元素を少なくとも含む合金を用い、かつ、吸収量補正層としてWあるいはMoを主成分とし、かつ添加金属としてRe、Os、Nb、Ti、Te、Cr、Zr、Y、Hf、Ta、V、Sc、Mn、Ru、Fe、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Auからなる群より選ばれた少なくとも1種を含有する金属材料膜、さらに好ましくは、WあるいはMoを主成分とし添加金属としてNb、Ti、Te、Cr、Zr、Y、Hf、Ta、Coからなる群より選ばれた少なくとも1種を含有する金属材料膜を用い、かつ反射層としてAl合金を用い、第1誘電体層の厚さ(d<sub>1</sub>)を、記録に用いるレーザー波長を $\lambda$ 、第1誘電体層の屈折率(実部)をn、1、3および5から選ばれる整数をNとした時、 $N\lambda/4-0.2\lambda \leq nd_1 \leq N\lambda/4+0.2\lambda$ を満足するように構成し、第2誘電体層の厚さを1nm以上、50nm以下で構成し、かつ記録層の厚さを10nm以上、45nm以下で構成し、吸収量補正層を厚さ1nm以上、200nm以下で構成し、反射層を厚さ10nm~300nmで構成し、かつ記録層の組成が次式で表される範囲にあることが好ましい。

【0045】

$$(M_x S_b y T_e 1-x-y) 1-z (T_e 0.5 G_e 0.5) z$$

$$0 \leq x \leq 0.05$$

$$0.35 \leq y \leq 0.65$$

$$0.2 \leq z \leq 0.5$$

ここで、Mはパラジウム、ニオブ、白金、銀、金、コバルトから選ばれる少なくとも1種の金属を表す。また、x、y、zおよび数字は、各元素の原子数比(各元素のモル比)を表す。

【0046】本発明の基板の材料としては、透明な各種

の合成樹脂、透明ガラスなどが使用できる。ほこり、基板の傷などの影響をさける目的で、透明基板を用い、集束した光ビームで基板側から記録を行なうことが好ましく、この様な透明基板材料としては、ガラス、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂などがあげられる。特に、光学的複屈折が小さく、吸湿性が小さく、成形が容易であることからポリカーボネート樹脂、アモルファス・ポリオレフィン樹脂が好ましい。また耐熱性が要求される場合には、エポキシ樹脂が好ましい。

【0047】基板の厚さは特に限定するものではないが、0.01mm～5mmが実用的である。0.01mm未満では、基板側から集束した光ビームで記録する場合でも、ごみの影響を受け易くなり、5mm以上では、対物レンズの開口数を大きくすることが困難になり、照射光ビームスポットサイズが大きくなるため、記録密度をあげることが困難になる。基板はフレキシブルなものであっても良いし、リジッドなものであっても良い。フレキシブルな基板は、テープ状、シート状、カード状で使用する。リジッドな基板は、カード状、あるいはディスク状で使用する。また、これらの基板は、記録層などを形成した後、2枚の基板を用いて、エアーサンドイッチ構造、エアーインシデント構造、密着張合せ構造としてもよい。

【0048】本発明の光記録媒体の記録に用いる光源としては、レーザー光、ストロボ光のごとき高強度の光源であり、特に半導体レーザー光は、光源が小型化できること、消費電力が小さいこと、変調が容易であることから好ましい。

【0049】記録は結晶状態の記録層にレーザー光パルスなどを照射してアモルファスの記録マークを形成して行う。また、反対に非晶状態の記録層に結晶状態の記録マークを形成してもよい。消去はレーザー光照射によって、アモルファスの記録マークを結晶化するか、もしくは、結晶状態の記録マークをアモルファス化して行うことができる。

【0050】記録速度を高速化でき、かつ記録層の変形が発生しにくいことから記録時はアモルファスの記録マークを形成し、消去時は結晶化を行う方法が好ましい。

【0051】また、記録マーク形成時は光強度を高く、消去時はやや弱くし、1回の光ビームの照射により書換を行う1ビーム・オーバーライトは、書換の所要時間が短くなることから好ましい。

【0052】次に、本発明の光記録媒体の製造方法について述べる。誘電体層、記録層、吸収量補正層、反射層などを基板上に形成する方法としては、公知の真空中での薄膜形成法、例えば真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法などがあげられる。特に組成、膜厚のコントロールが容易であることから、スパッタリング法が好ましい。

【0053】形成する記録層などの厚さの制御は、公知の技術である水晶振動子膜厚計などで、堆積状態をモニタリングすることで、容易に行える。

【0054】記録層などの形成は、基板を固定したまま、あるいは移動、回転した状態のどちらでもよい。膜厚の面内の均一性に優れることから、基板を自転させることが好ましく、さらに公転を組合わせることが、より好ましい。

【0055】また、本発明の効果を著しく損なわない範囲において、反射層などを形成した後、傷、変形の防止などのため、ZnS、SiO<sub>2</sub>、ZnS-SiO<sub>2</sub>、などの誘電体層あるいは紫外線硬化樹脂などの保護層などを必要に応じて設けてもよい。また、基板にはハブなどを必要に応じて設けてもよい。さらにまた、反射層などを形成した後、あるいはさらに前述の樹脂保護層を形成した後、2枚の基板を対向して、接着材で張り合わせてもよい。

【0056】記録層は、実際に記録を行なう前に、予めレーザ光、キセノンフラッシュランプなどの光を照射し、結晶化させておくことが好ましい。

【0057】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて説明する。  
（分析、測定方法）反射層、記録層、吸収量補正層の組成は、ICP発光分析（セイコー電子工業（株）製）により確認した。またC/Nおよび消去率（記録後と消去後の再生キャリア信号強度の差）は、スペクトラムアナライザにより測定した。記録層など各層の膜厚は、水晶振動子膜厚計によりモニターした。

【0058】実施例1

30 厚さ0.6mm、直径8.6cm、1μmピッチのスパイラルグループ付きポリカーボネート製基板を30rpmで回転させながら、高周波スパッタ法により、記録層、誘電体層、反射層及び吸収量補正層を形成した。

【0059】まず、真空容器内を1×10<sup>-5</sup>Paまで排気した後、2×10<sup>-1</sup>PaのArガス雰囲気中でSiO<sub>2</sub>を20mol%添加したZnSをスパッタし、基板上に厚さ230nmの第1誘電体層を形成した。続いて、Pd、Nb、Ge、Sb、Teからなる合金ターゲットをスパッタして、組成Pd<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.3</sub>Ge<sub>18.5</sub>Sb<sub>27</sub>Te<sub>54</sub>（原子%）の膜厚25nmの記録層を形成した。さらに第1誘電体層と同じ材質の第2誘電体層を10nm形成し、この上に、Cr<sub>38</sub>Mo<sub>62</sub>（原子%）の膜厚40nmの吸収量補正層を設け、さらにHf<sub>0.02</sub>Pd<sub>0.002</sub>Al<sub>0.978</sub>合金の膜厚50nmの反射層を形成した。

【0060】さらにこの光記録媒体を真空容器より取り出した後、この反射層上にアクリル系紫外線硬化樹脂（大日本インキ（株）製SD-101）をスピンコートし、紫外線照射により硬化させて膜厚10μmの樹脂層を形成し、さらに同一構成の光記録媒体とホットメルト  
50 接着剤（東亜合成化学工業（株）製XW30）で張り合

わせて、本発明の光記録媒体を得た。

【0061】この光記録媒体を2400rpmで回転させ、基板側から、半径方向に長円に集光した波長820nmの半導体レーザー光を照射して、記録層を結晶化し初期化した。

【0062】波長680nmにおいて、吸収量補正層として用いたCr38Mo62の光学定数は、屈折率の実部は3.8、屈折率の虚部は4.3である。

【0063】この光記録媒体の結晶状態および非晶状態光吸収量は、各層の屈折率、厚さから計算した結果、光の波長680nmにおいて、それぞれ、66%、62%であり、結晶状態の光吸収量が非晶状態のそれよりも大きかった。計算から求められた結晶状態の反射率は24%であり、実際に光記録媒体を測定した値とほぼ一致していることから、本計算結果は妥当であることが確認できた。

【0064】その後、この光記録媒体を回転数3600rpmにて回転させ、半径39mmのトラックに、対物レンズの開口数(NA)が0.6、半導体レーザーの波長680nmの光学ヘッドを使用して、周波数15.3MHz(パルス幅20nsec)で、ピークパワー8~15mW、ボトムパワー3~8mWの各条件に変調した半導体レーザー光で100回オーバーライト記録した後、再生パワー1.2mWの半導体レーザー光を照射してバンド幅30kHzの条件でC/Nを測定した。さらにこの部分を5.73MHz(パルス幅20nsec)で、先と同様に、ピークパワー8~15mW、ボトムパワー3~8mWの各条件に変調した半導体レーザー光を照射し、ワンビーム・オーバーライトし、この時の15.3MHzの前記録信号の消去率を測定した。以下、この消去率を第1消去率と称する。

【0065】さらにまた、この部分を15.3MHz(パルス幅20nsec)で、先と同様に変調した半導体レーザー光を照射し、ワンビーム・オーバーライトし、この時の5.73MHzの前記録信号の消去率を測定した。以下、この消去率を第2消去率と称する。

【0066】ピークパワー10~14mWで50dB以上のC/Nが得られ、ボトムパワー4~6mWで20dB以上の消去率が得られ、かつ第1消去率、第2消去率ともに最高22dBの消去率が得られた。

【0067】さらに、ピークパワー11mW、ボトムパワー4.5mW、周波数15.3MHzの条件で、ワンビーム・オーバーライトの繰り返しを1万回行った後、同様の測定を行ったが、C/N、消去率の変化は、いずれも2dB以内でほとんど劣化が認められなかった。

#### 【0068】実施例2

記録層の組成がGe0.19Sb0.28Te0.53である以外は実施例1と同様の本発明の光記録媒体を作製した。この光記録媒体のC/N、消去率および繰り返し特性を、実施例1と同様の方法で測定したところ、実施例1とほぼ

同等の特性が得られた。

#### 【0069】実施例3

記録層の組成がGe0.24Sb0.23Te0.53である以外は実施例1と同様の本発明の光記録媒体を作製した。この光記録媒体のC/N、消去率および繰り返し特性を、実施例1と同様の方法で測定したところ、実施例1とほぼ同等の特性が得られた。

#### 【0070】実施例4

記録層の組成がNb0.005Ge0.175Sb0.26Te0.56である以外は実施例1と同様の本発明の光記録媒体を作製した。この光記録媒体のC/N、消去率および繰り返し特性を、実施例1と同様の方法で測定したところ、実施例1とほぼ同等の特性が得られた。

#### 【0071】実施例5

記録層、第2誘電体層、反射層の各層の厚みがそれぞれ、30nm、4nm、40nmであり、吸収量補正層の材料としてY24W76を用いた以外は実施例1と同様の本発明の光記録媒体を作製した。

【0072】波長680nmにおいて、吸収量補正層として用いたY24W76の光学定数は、屈折率の実部は3.6、屈折率の虚部は3.6である。

【0073】この光記録媒体の結晶状態および非晶状態光吸収量は、各層の屈折率、厚さから計算した結果、光の波長680nmにおいて、それぞれ、64%、60%であり、結晶状態の光吸収量が非晶状態のそれよりも大きかった。計算から求められた結晶状態の反射率は26%であり、実際に光記録媒体を測定した値とほぼ一致していることから、本計算結果は妥当であることが確認できた。

【0074】この光記録媒体のC/Nと消去率を、実施例1と同様の方法で測定したところ、ピークパワー11~14mWで50dB以上のC/Nが得られた。また、ボトムパワー4~5.5mWで20dB以上の消去率が得られ、かつ第1消去率の最高22dB、第2消去率の最高25dBが得られた。

【0075】さらに、ピークパワー11.5mW、ボトムパワー4.5mW、周波数15.3MHzの条件で、ワンビーム・オーバーライトの繰り返しを1万回行った後、同様の測定を行ったが、C/N、消去率の変化は、いずれも2dB以内でほとんど劣化が認められなかった。

#### 【0076】実施例6

記録層、第2誘電体層、反射層の各層の厚みがそれぞれ、40nm、5nm、30nmであり、吸収量補正層の材料としてCr38Mo62を用いた以外は実施例1と同様の本発明の光記録媒体を作製した。

【0077】波長680nmにおいて、吸収量補正層として用いたCr38Mo62の光学定数は、屈折率の実部は3.8、屈折率の虚部は4.3である。

【0078】この光記録媒体の結晶状態および非晶状態



13

光吸収量は、各層の屈折率、厚さから計算した結果、光の波長680nmにおいて、それぞれ、68%、65%であり、結晶状態の光吸収量が非晶状態のそれよりも大きかった。計算から求められた結晶状態の反射率は27%であり、実際に光記録媒体を測定した値とほぼ一致していることから、本計算結果は妥当であることが確認できた。

【0079】この光記録媒体のC/Nと消去率を、実施例1と同様の方法で測定したところ、ピークパワー12~15mWで50dB以上のC/Nが得られた。また、ボトムパワー5~7mWで20dB以上の消去率が得られ、かつ第1消去率の最高21dB、第2消去率の最高22.5dBが得られた。

【0080】さらに、ピークパワー12.5mW、ボトムパワー5.5mW、周波数15.3MHzの条件で、ワンビーム・オーバーライトの繰り返しを1万回行った後、同様の測定を行ったが、C/N、消去率の変化は、いずれも2dB以内でほとんど劣化が認められなかった。

#### 【0081】実施例7

記録層、吸収量補正層、反射層の各層の厚みがそれぞれ、30nm、25nm、30nmであり、吸収量補正層の材料としてY26W74を用いた以外は実施例1と同様の本発明の光記録媒体を作製した。

【0082】この光記録媒体の結晶状態および非晶状態光吸収量は、各層の屈折率、厚さから計算した結果、光の波長680nmにおいて、それぞれ、66%、63%であり、結晶状態の光吸収量が非晶状態のそれよりも大きかった。計算から求められた結晶状態の反射率は27%であり、実際に光記録媒体を測定した値とほぼ一致していることから、本計算結果は妥当であることが確認できた。

【0083】この光記録媒体のC/Nと消去率を、実施例1と同様の方法で測定したところ、ピークパワー11~14mWで50dB以上のC/Nが得られた。また、ボトムパワー4~5.5mWで20dB以上の消去率が得られ、かつ第1消去率の最高21dB、第2消去率の最高22dBが得られた。

【0084】さらに、ピークパワー11.5mW、ボトムパワー4.5mW、周波数15.3MHzの条件で、ワンビーム・オーバーライトの繰り返しを1万回行った後、同様の測定を行ったが、C/N、消去率の変化は、いずれも2dB以内でほとんど劣化が認められなかった。

#### 【0085】実施例8

第1誘電体層、記録層、第2誘電体層、吸収量補正層、反射層の各層の厚みがそれぞれ、210nm、20nm、8nm、30nm、70nmであり、吸収量補正層の材料としてTe38W62を用いた以外は実施例1と同様の本発明の光記録媒体を作製した。

14

【0086】波長680nmにおいて、吸収量補正層として用いたTe38W62の光学定数は、屈折率の実部は5.2、屈折率の虚部は3.2である。

【0087】この光記録媒体の結晶状態および非晶状態光吸収量は、各層の屈折率、厚さから計算した結果、光の波長680nmにおいて、それぞれ、55%、45%であり、結晶状態の光吸収量が非晶状態のそれよりも大きかった。計算から求められた結晶状態の反射率は27%であり、実際に光記録媒体を測定した値とほぼ一致していることから、本計算結果は妥当であることが確認できた。

【0088】この光記録媒体のC/Nと消去率を、実施例1と同様の方法で測定したところ、ピークパワー12~15mWで50dB以上のC/Nが得られた。また、ボトムパワー4.5~6mWで20dB以上の消去率が得られ、かつ第1消去率、第2消去率ともに最高22dBが得られた。

【0089】さらに、ピークパワー12.5mW、ボトムパワー5mW、周波数15.3MHzの条件で、ワンビーム・オーバーライトの繰り返しを1万回行った後、同様の測定を行ったが、C/N、消去率の変化は、いずれも2dB以内でほとんど劣化が認められなかった。

#### 【0090】実施例9

記録層、第2誘電体層、反射層の各層の厚みがそれぞれ、30nm、4nm、30nmであり、吸収量補正層の材料としてNb33W67を用いた以外は実施例1と同様の本発明の光記録媒体を作製した。

【0091】波長680nmにおいて、吸収量補正層として用いたNb33W67の光学定数は、屈折率の実部は3.7、屈折率の虚部は4.1である。

【0092】この光記録媒体の結晶状態および非晶状態光吸収量は、各層の屈折率、厚さから計算した結果、光の波長680nmにおいて、それぞれ、66%、62%であり、結晶状態の光吸収量が非晶状態のそれよりも少し大きかった。計算から求められた結晶状態の反射率は26%であり、実際に光記録媒体を測定した値とほぼ一致していることから、本計算結果は妥当であることが確認できた。

【0093】この光記録媒体のC/Nと消去率を、実施例1と同様の方法で測定したところ、ピークパワー13~15mWで50dB以上のC/Nが得られた。また、ボトムパワー4.5~6mWで20dB以上の消去率が得られ、かつ第1消去率の最高22dB、第2消去率の最高25dBが得られた。

【0094】さらに、ピークパワー13mW、ボトムパワー5mW、周波数15.3MHzの条件で、ワンビーム・オーバーライトの繰り返しを1万回行った後、同様の測定を行ったが、C/N、消去率の変化は、いずれも2dB以内でほとんど劣化が認められなかった。

【0095】実施例10

15

厚さ0.6mm、直径12cm、1.4 $\mu$ mピッチのス  
パイラルグループ付きポリカーボネート製基板を用い、  
実施例1と同様の組成の誘電体層を同様の方法で形成  
し、記録層は組成をPd0.001Nb0.003Ge0.176S  
b0.26Te0.56とし、吸収量補正層の材料としてW42T  
i58を用いた。第1誘電体層、記録層、第2誘電体層、  
光吸収層、反射層の各層の厚みはそれぞれ、210nm、  
18nm、4nm、40nm、30nmであった。

【0096】このディスクの非晶状態および結晶状態の  
光吸収量は、各層の厚さ屈折率から計算した結果、光の  
波長680nmにおいて、それぞれ、60%、48%で  
あり結晶状態の光吸収量が非晶状態のそれよりも大きか  
った。計算から求められた反射率は21%であり、実際  
にディスクを測定した値とほぼ一致している事から本計  
算は妥当であることが確認できた。

【0097】その後、線速度4.4m/秒の条件で、対  
物レンズの開口数0.6、半導体レーザーの波長680  
nmの光学ヘッドを使用して、エッジ記録で1-7RL  
Lの1.33T相当の記録マーク(再生時の周波数4.  
2MHz)が形成できるように、ピークパワー7~15  
mW、ボトムパワー2~6mWの各条件に変調した半導  
体レーザー光で100回オーバーライト記録した後、再

16

生パワー1.2mWの半導体レーザー光を照射してバンド  
幅30kHzの条件でC/Nを測定した。

【0098】さらに、この部分を4.66T(1.2M  
Hz)で、先と同様に変調した半導体レーザー光を照射  
し、ワンビーム・オーバーライトし、この時の1.33  
Tの消去率と記録マークの再生信号の終端部のエッジの  
ジッタを測定した。ピークパワー10mW以上で50dB  
以上のC/Nが得られ、かつボトムパワー4~6mW  
で20dB以上の消去率が得られた。また、ボトムパワ  
ー4.5mWでオーバーライト時のジッタ値( $\sigma$ )は、  
3.6nsであった。

【0099】さらに、ピークパワー10.5mW、ボト  
ムパワー4.5mWで、ワンビーム・オーバーライトの繰  
り返しを1万回行った後、同様の測定を行ったが、C/  
N、消去率の変化は、いずれも2dB以内でほとんど劣  
化が認められなかった。

【0100】

【発明の効果】本発明は、光記録媒体で構成したので、  
以下の効果が得られた。

(1) オーバーライト時の記録マーク歪みを低減できる  
ことにより、消去率が向上できる。

(2) スパッタ法により容易に作製できる。

フロントページの続き

(72)発明者 廣田 草人  
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株  
式会社滋賀事業場内